ChinaXiv合作期刊

第 51 卷 第 4 期 金属学报 Vol.51 No.4
2015 年 4 月 第465-472页 ACTA METALLURGICA SINICA Apr. 2015 pp.465-472

微量添加Sn和Nb对Zr-Cu-Fe-Al块体非晶合金热稳定性和塑性的影响*

杨 滨[1,2] 李 鑫[1)] 罗文东[1)] 李宇翔[1)]

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

2) 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083

摘 要 采用Cu模铸造方法制备了直径2和3 mm的$Zr_{61.5}Cu_{21.5-x}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_x$ (x=0, 1, 2, 原子分数, %)和$Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$非晶合金棒. 结果表明, Sn和Nb微合金化略微降低了Zr-Cu-Fe-Al非晶合金的玻璃形成能力. $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$非晶合金具有优异的压缩塑性, 并且表现出“应变硬化”现象. 高分辨透射电镜观察显示$Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$和$Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$合金均为完全非晶态, Sn和Nb微合金化后合金内部原子排列更紧密. 正电子湮没谱分析结果表明, 与$Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$非晶合金相比, $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$非晶合金内部原子密排间隙和结构自由体积尺寸减小、总量增加. 大量弥散分布的自由体积有利于$Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$非晶合金剪切带的形成、分枝和相互作用, 最终改善了非晶合金的塑性.

关键词 Sn和Nb微合金化, Zr-Cu-Fe-Al块体非晶, 热稳定性, 塑性

中图法分类号 TG113.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)04-0465-08

EFFECT OF MINOR Sn AND Nb ADDITIONS ON THE THERMAL STABILITY AND COMPRESSIVE PLASTICITY OF Zr-Cu-Fe-Al BULK METALLIC GLASS

YANG Bin[1,2], *LI Xin*[1)], *LUO Wendong*[1)], *LI Yuxiang*[1)]

1) State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Collaborative Innovation Center of Universal Iron & Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: YANG Bin, professor, Tel: (010)62333351, E-mail: byang@ustb.edu.cn

Supported by Beijing Municipal Natural Science Foundation (No.2122039) and Program for ChangJiang Scholars and Innovative Research Team in University and State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing

Manuscript received 2014-09-02, in revised form 2014-12-30

ABSTRACT New Ni-free $Zr_{61.5}Cu_{21.5-x}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_x$ (x=0,1, 2, atomic fraction, %) and $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ bulk metallic glasses (BMGs) rods with diameters of 2 and 3 mm were fabricated by copper mold casting. In order to improve the plasticity of the $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ BMG, minor Sn and Nb with lower thermal neutron cross-sections was added into the Zr-Cu-Fe-Al alloy. The experimental results showed that the glass-forming abilities of the BMGs with Sn and Nb elements were reduced slightly. Among them with Sn and Nb elements, however,

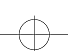
*北京市自然科学基金项目2122039, 长江学者和创新团队发展计划和北京科技大学新金属材料国家重点实验室自主课题项目资助

收到初稿日期: 2014-09-02, 收到修改稿日期: 2014-12-30

作者简介: 杨 滨, 男, 1960年生, 教授

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00485

chinaXiv:202303.00468v1



ChinaXiv合作期刊

$Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ BMG exhibits high compressive strength, high ductility together with extensive "work hardening". HRTEM study verifies the glassy states of both $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ and $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ alloys samples. The difference between the microstructures of the BMGs samples with and without Sn and Nb elements is that the atomic arrangement in $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ BMG is more closely than that in $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ BMG. Positron annihilation lifetime spectroscopy study showed further that the $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ BMG has more closely atomic arrangement than the $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ BMG. The structural free-volume size of the former BMG is smaller than that of the latter BMG. And the total free-volume amount of the former BMG is obviously higher than that of the latter BMG. Uniformly distributed free volume is beneficial to improve the shear band formation, branching, and interactions of the $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ BMG, which increases finally the compressive ductility of the BMG.

KEY WORDS minor Sn and Nb additions, Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass, thermal stability, plasticity

已发展的锆基大块非晶合金体系主要含 Zr, Cu, Al, Ni, Ti, Fe, Be, Co 等元素, 如 Zr-Al-Ni(Fe)-Cu[1], Zr-(Ti, Nb)-Al-Ni-Cu[2], Zr-Cu-Al-Ag[3,4], Zr-(Pd, Ni)-Cu-Al-Ag[5]和Zr-Ti-Ni-Cu-Be[6]等, 这些非晶合金的临界尺寸都达厘米级. 其中, Zr-Al-Ni-Cu 和 Zr-Al-Fe-Cu 是 2 个具有强玻璃形成能力的锆基大块非晶合金体系. 研究[7,8]表明, Ni 在锆合金中会增加 Zr 的吸氢量, 导致氢脆. 本工作结合已有的非晶成分设计理论, 确定选择具有高玻璃形成能力的 Zr-Cu-Fe-Al 系大块非晶为研究对象. 本课题组前期工作[9]表明, 制备的 $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ (简称 Z1)大块非晶合金具有高的玻璃形成能力和高的热稳定性, 但呈现典型的脆性断裂行为[10].

微合金化能有效改善锆基大块非晶合金的塑性[11,12], 但鲜有将Sn和Nb作为合金化元素同时添加到锆基非晶合金中以改善其综合性能(塑性、耐腐蚀性能等)的公开报道[13~15]. 基于核燃料组件用锆合金中的主要合金元素为热中子吸收截面小的Sn (0.65 b)和Nb (1.1 b), 如 Zr-2 和 Zr-4 合金中 Sn 含量为 1.2%~1.5% (质量分数, 下同), Zr-1Nb 合金中 Nb 含量约为 1%, Zr-2.5Nb 合金中 Nb 含量约为 2.5%, 以及新锆合金 ZIRLO, E635 等为 Zr-Sn-Nb 系合金, Sn 和 Nb 含量均约为 1%. 添加少量的 Sn 和 Nb 到纯 Zr 中, 能大幅度地提高合金的力学和耐腐蚀性能[16], 本工作采用 Sn 和 Nb 微合金化的思路(替代 $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ 非晶合金中部分 Al 和 Cu 原子), 设计出了 $Zr_{61.5}Cu_{21.5-x}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_x$ (x=0, 1, 2, 原子分数, %)系列合金, 研究了 Zr-Cu-Fe-Al-Sn-Nb 块体非晶合金的热稳定性及其塑性.

1 实验方法

将高纯度金属 Zr (99.9%), Cu (99.98%), Fe (99.9%), Al (99.99%), Sn (99.99%), Nb (99.9%)置于 WKDHL-2 型高真空电弧炉内, 按成分配比后熔炼. 熔炼气氛为经过熔钛耗氧的高纯 Ar (99.999%). 每个合金锭熔炼 4 次以保证成分均匀. 圆棒状合金试样采用差压吸铸方法制备, 直径分别为 2 和 3 mm. X 射线衍射检测所得的圆棒试样为全非晶态. 在低速精密切割机上将上述非晶棒切割成 1 mm 厚的圆片. 经砂纸打磨、抛光、超声波清洗后, 烘干保存.

利用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)检测直径 3 mm 圆棒的相组成, 采用 NETZSCH STA 449 C/CD 型示差扫描量热仪(DSC)标定非晶合金的玻璃转变温度 T_g 和晶化开始温度 T_x. 用 CMT4305 型电子万能试验机测试非晶合金试样的压缩性能. 压缩试样为圆柱状样品, 直径 2 mm, 高 4 mm. 应变速率为 4×10^{-4} s^{-1}. 测试 3 个试样, 以保证结果的可靠性. 利用 SUPRA55 型场发射扫描电镜(SEM)观察非晶合金压缩试样断口的形貌. 利用 JEM 2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察非晶合金样品的结构和选区电子衍射(SAED)花样, 加速电压为 200 kV. 用正电子湮没寿命谱仪(中科院高能物理所自行研制, 核心为 EG&G 电子学 NIM 插件)分析非晶合金内部的自由体积. 正电子湮没寿命谱测试在快-慢符合的正电子湮没寿命谱仪上进行, 谱仪分辨率为 196.6 ps. 每个谱计数达 200 万以保证好的统计性. 拟合软件为通用的 LT9.0 软件包.

2 实验结果

2.1 微量添加 Sn 和 Nb 对 Zr-Cu-Fe-Al 非晶合金热稳定性的影响

图 1 为 $Zr_{61.5}Cu_{21.5-x}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_x$ 系列合金和 Z1 非晶合金的 XRD 谱. 可见, 仅 $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ (简称 Z2) 合金呈现出全非晶态结构. 图中显示, 加 1%Sn (原子分数)到 Zr-Cu-Fe-Al 非晶合金中, 出现了 $AlZr_2$, $AlZr_3$, Al_3Zr 和 ZrCu 相. 随着 Nb 含量的增加, 晶态相峰强减弱. 当 Nb 含量增加到 2% (原子分数)时, Z2 合金具有完整的非晶态结构.

图 2 为 Z2 和 Z1 非晶合金的 DSC 曲线. 可见, 微

chinaXiv:202303.00468v1

ChinaXiv合作期刊

量添加 Sn 和 Nb 后非晶合金的一级晶化行为转变为二级晶化行为. 2 种非晶合金的热力学参数和热中子吸收截面数据列于表 1 中. 可见, 与 Z1 非晶合金相比, Z2 非晶合金的一级晶化温度 T_{x1} 降低了 12 K, 过冷液相区 ΔT_x 降低了 10 K, 约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg}=T_g/T_l$, T_l 为合金的液相线温度)和 γ 参数($\gamma=T_x/(T_g+T_l)$)略微减小. 表明 Sn 和 Nb 微合金化略微降低了 Zr-Cu-Fe-Al 非晶合金的玻璃形成能力, 但 T_g, 熔点 T_m 和 T_l 几乎无变化. 表 1 还显示, Z2 非晶合金的热中子吸收截面(σ_a) 小于 Z1 非晶合金, 这对开发新型的抗辐照用锆基非晶合金有利.

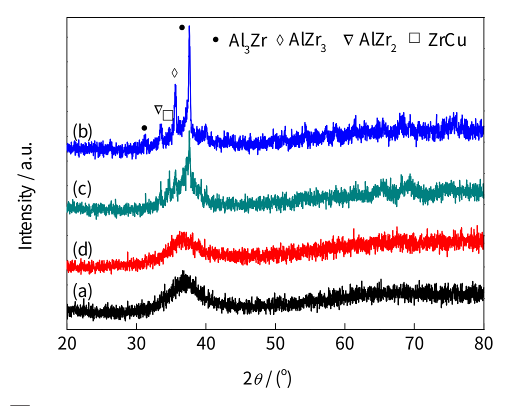


图 1 $Zr_{61.5}Cu_{21.5-x}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_x$ (x=0,1, 2, 原子分数, %)与 $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ (Z1)非晶合金的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of the $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ (Z1) (a), $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{11}Sn_1$ (b), $Zr_{61.5}Cu_{20.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_1$ (c) and $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ (Z2) (d) bulk metallic glasses (BMGs)

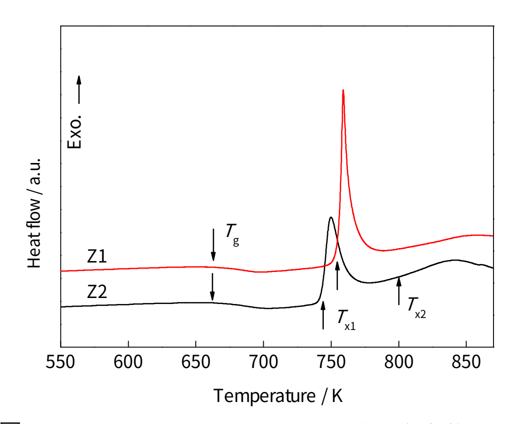


图 2 $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ (Z2) 和 Z1 非晶合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of the Z2 and Z1 BMGs at heating rate of 20 K/min (T_g—the glass transition temperature, T_{x1}—the first onset crystallization temperature, T_{x2}—the second onset crystallization temperature)

图 3 为 Z2 非晶合金在不同升温速率下的 DSC 曲线. 根据该非晶合金在不同升温速率下的 T_g, T_x, 第一晶化峰温度 T_{p1} 和第二晶化峰温度 T_{p2} 绘制出的 Kissinger 图见图 4. 通过计算斜率, 得到了 Z2 非晶合金各特征温度下的表观激活能, 见表 2. Z1 非晶合金各特征温度下的表观激活能[10]一并列于表 2 中. 从表 2 中可知, Z2 和 Z1 非晶合金都具有良好的抗晶化能力和较高的热稳定性. Z2 非晶合金发生玻璃转变的表观激活能 E_g 和晶化开始的表观激活能 E_{x1} 稍低于 Z1 非晶合金, 表明微量添加 Sn 和 Nb 后, 非晶合金抗晶化的能力稍有下降.

2.2 微量添加 Sn 和 Nb 对 Zr-Cu-Fe-Al 非晶合金塑性的影响

图 5 为 Z2 和 Z1 非晶合金在 4×10^{-4} s^{-1} 应变速率下的工程应力-应变曲线. 可见, Z1 非晶合金呈现脆性断裂行为. Z2 非晶合金具有优异的压缩塑性, 并且表现出“应变硬化”现象.

表 3 列出了 Z2 和 Z1 非晶合金的压缩力学性能. 可以看出, Z2 非晶合金的最大压缩应力 σ_{max} 和断裂应变 ε_f 均远高于 Z1 非晶合金. 弹性模量 E 和屈服强度 σ_y 稍低于 Z1 非晶合金. 值得指出的是, Z2 非晶合金的 σ_{max} 远超过屈服强度 σ_y, 表现出“应变硬化”现象, 这在大块非晶合金中非常少见[13].

3 分析与讨论

加入 Nb 能有效抑制 $AlZr_3$, $AlZr_2$, Al_3Zr 和 ZrCu 相析出的原因是: Nb-Al, Nb-Fe 和 Nb-Sn 的混合焓均为负值, 分别为−16, −18 和−1 kJ/mol. 根据 Inoue[17~19]

表 1 Z2 和 Z1 非晶合金的热力学参数及热中子吸收截面数据

Table 1 Thermodynamic parameters and thermal neutron cross-sections of the Z2 and Z1 BMGs at heating rate of 20 K/min

Alloy	T_g K	T_{x1} K	T_{x2} K	ΔT_x K	T_l K	T_g/T_l	T_m K	γ	σ_a b
Z2	662	744	800	82	1173	0.564	1138	0.405	0.980
Z1	664	756		92	1173	0.566	1139	0.412	1.026

Note: ΔT_x—supercooled liquid region, T_l—liquidus temperature, T_g/T_l—reduced glass transition temperature, T_m—melting temperature, γ—$T_x/(T_g+T_l)$, σ_a—weighted average thermal neutron absorption cross section

chinaXiv:202303.00468v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00468v1

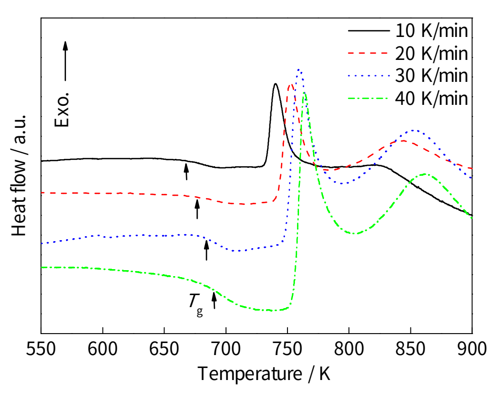


图 3 Z2非晶合金在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of the Z2 BMG at different heating rates

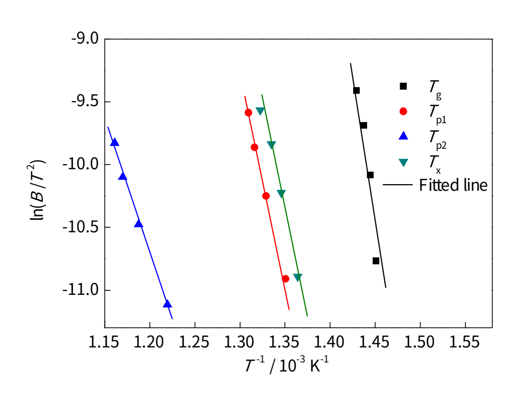


图 4 Z2非晶合金的玻璃转变温度 T_g, 第一晶化峰温度 T_{p1}, 第二晶化峰温度 T_{p2} 和晶化温度 T_x 的Kissinger曲线

Fig.4 Kissinger plots of T_g, first crystallization peak temperature T_{p1}, second crystallization peak temperature T_{p2} and crystallization temperature T_x for the Z2 BMG

表 2 Z2和Z1[10]非晶合金的表观激活能

Table 2 Apparent activation energies of the Z2 and Z1[10] BMGs

(kJ· mol⁻¹)

Alloy	E_g	E_{x1}	E_{p1}	E_{p2}
Z2	253.8	269.4	281.0	201.2
Z1	255.2	274.9	285.7	–

Note: E_g—activation energy for structural relaxation, E_{x1}—activation energy for crystallization (nucleation), E_{p1} and E_{p2}—activation energy for crystallization (crystal growth for each crystallization process)

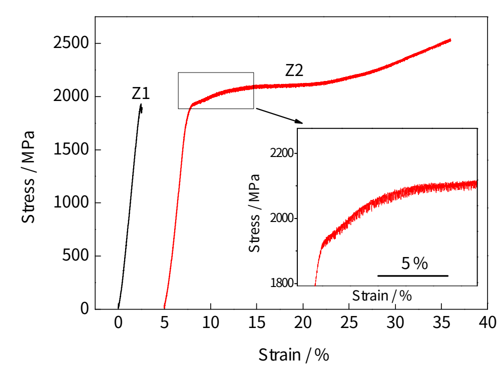


图 5 Z2和Z1非晶合金在 4×10^{-4} s⁻¹应变速率下的压缩工程应力-应变曲线

Fig.5 Compressive stress-strain curves for the Z2 and Z1 BMGs with a diameter of 2 mm and at strain rate of 4×10^{-4} s⁻¹

非晶形成的经验规律可知, 在Zr-Cu-Fe-Al-Sn合金中加入Nb有利于获得非晶态组织.

以往报道的大块非晶合金在塑性变形过程中应力大多随剪切带软化而下降, 不会出现明显的应变硬化现象[20]. 2005年, Das等[21]首次在Cu-Zr基非晶合金中发现了具有明显“加工硬化”的大块 $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ 非晶合金, 认为非晶结构存在原子尺度的不均匀性会导致剪切带大量形成, 并发生强烈的相互作用. 图6a和c分别给出了Z2和Z1非晶合金的HRTEM像和相应的SAED谱. 可见, Sn和Nb微合金化后合金仍然保持了全非晶态结构. 图6b和d显示, 相对于Z1非晶合金, Z2非晶合金原子排列更紧密, 并且存在较多短程有序原子排列. 图7为Z2和Z1非晶合金压缩后的断口形貌. 可见, Z2非晶合金中存在剪切带和剪切带的相互交割(图7a). 这是因为添加原子半径相对较大的Sn和Nb原子有利于阻碍Cu和Fe等小原子的扩散, 使体系的自由体积分布均匀, 增加剪切带的形核位置, 促进剪切带的增值. 图7b显示, 大量剪切带在B区域塞积, 在C区域扩展, 类似于晶态金属材料变形过程中位错出现塞积和交割的现象. Z1非晶合金呈现高度局域化的剪切断裂行为, 断裂平面与应力轴线夹角约为43°, 如图7c所示. 图7d显示Z1非晶合金典型的脉络状

表 3 Z2和Z1非晶合金室温压缩力学性能

Table 3 Compressive mechanical properties of Z2 and Z1 BMGs

Alloy	E / GPa	σ_y / MPa	ε_y / %	σ_{max} / MPa	ε_f / %
Z2	85	1851	2.42	>2532	>30
Z1	91	1885	2.25	1930	2.39

Note: E—modulus of elasticity, σ_y—yield strength, ε_y—yield strain, σ_{max}—maximum compressive stress, ε_f—fracture strain

ChinaXiv合作期刊

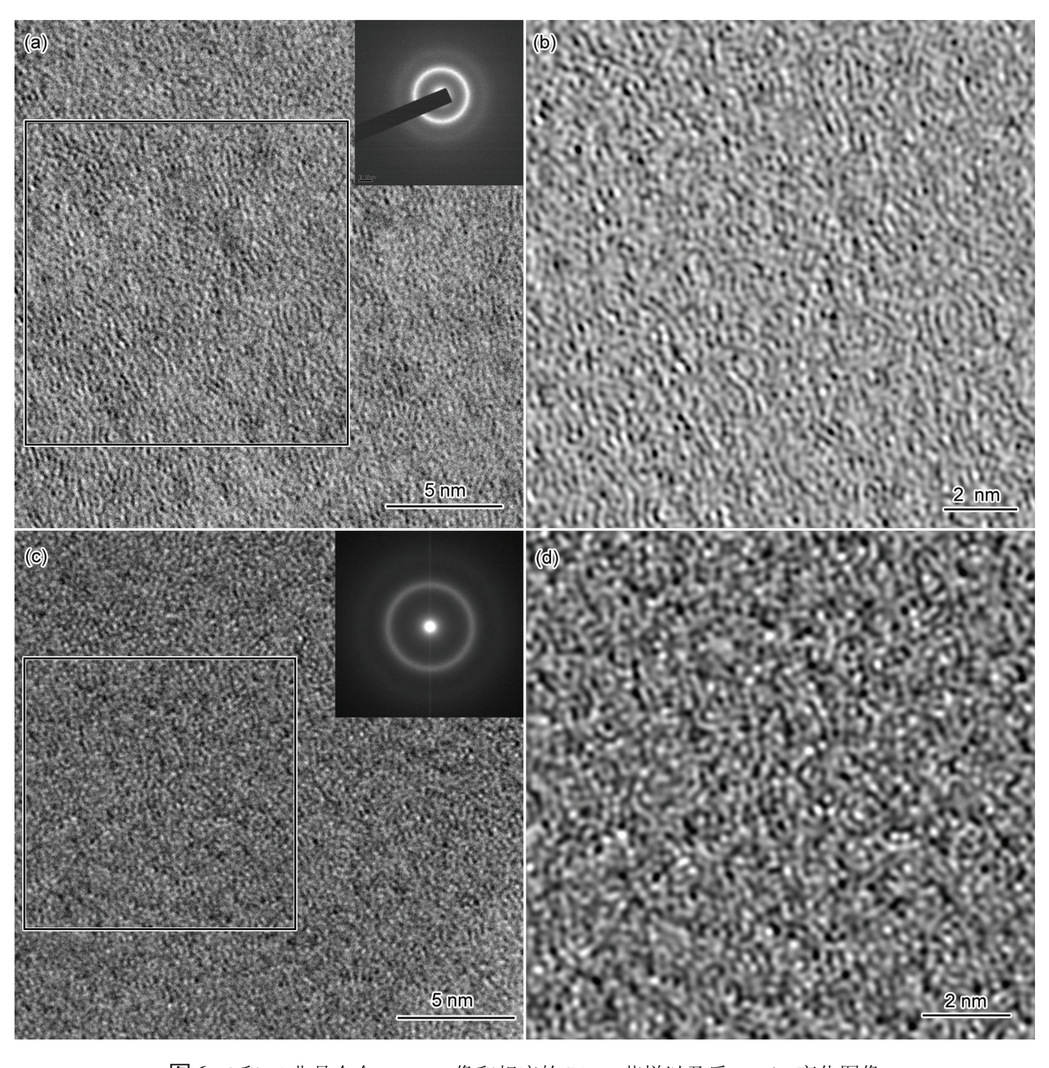


图6 Z2和Z1非晶合金HRTEM像和相应的SAED花样以及反Fourier变化图像

Fig.6 HRTEM images (a, c) and IFT patterns (b, d) of the Z2 (a, b) and Z1 (c, d) BMGs obtained by the black square areas (Insets show corresponding SAED patterns)

花样断口形貌. 众所周知, 晶态金属材料产生"加工硬化"现象的原因在于晶体中存在大量的晶界和第二相粒子. 位错滑移容易在晶界和第二相粒子处塞积, 大量位错塞积造成位错交割, 导致变形抗力增大, 宏观表现为"加工硬化"现象. 然而, 大块非晶合金不存在晶界. 图6又显示Sn和Nb微合金化后, 合金中并未出现第二相粒子. 因此, 这种伴有"加工硬化"塑性变形行为的原因可能与非晶合金内随机分布的自由体积有关[22,23].

文献[24]指出, DSC 曲线上的结构弛豫和玻璃转变现象可以用自由体积模型来解释. 单个原子的平均自由体积Δv_f正比于弛豫热ΔH, 即$\Delta H = \beta \Delta v_f$, 对于特定合金, β是常数. Slipenyuk 和 Eckert[25]通过测量$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$非晶合金在不同退火程度时的密度也证实$\Delta v_f$与$\Delta H$之间存在线性关系. 据此可以用结构弛豫能的相对大小表征自由体积的变化趋势[26].

Z2和Z1 2种非晶合金的DSC曲线如图8所示. 可见, 曲线上都有表征结构弛豫的放热峰. 2种非晶合金的玻璃转变温度相近(表1). 图8嵌入图显示, Z2非晶合金弛豫放热峰的面积明显大于Z1非晶合金. 表明Z2非晶合金结构弛豫时释放的能量高于Z1非晶合金, 预示着Z2非晶合金内部含有更多的自由体积. 然而, DSC测试结果只表明Z2非晶合金内部自由体积总量增加, 不能给出各类空位的形态及其分布, 需利用正电子湮没技术作进一步的分析.

非晶合金内部主要存在3种不同形态和类型的空位[27]: 原子密排间隙、结构自由体积和纳米孔洞. 其中, 结构自由体积和原子密排间隙是2种主要的空位. 结构自由体积是由原子无序堆垛后残留下的Bernal空位或者说是非晶内部结构流变造成的缺陷, 它们的尺寸相对较大, 因而正电子湮没寿命τ_i也

chinaXiv:202303.00468v1

ChinaXiv合作期刊

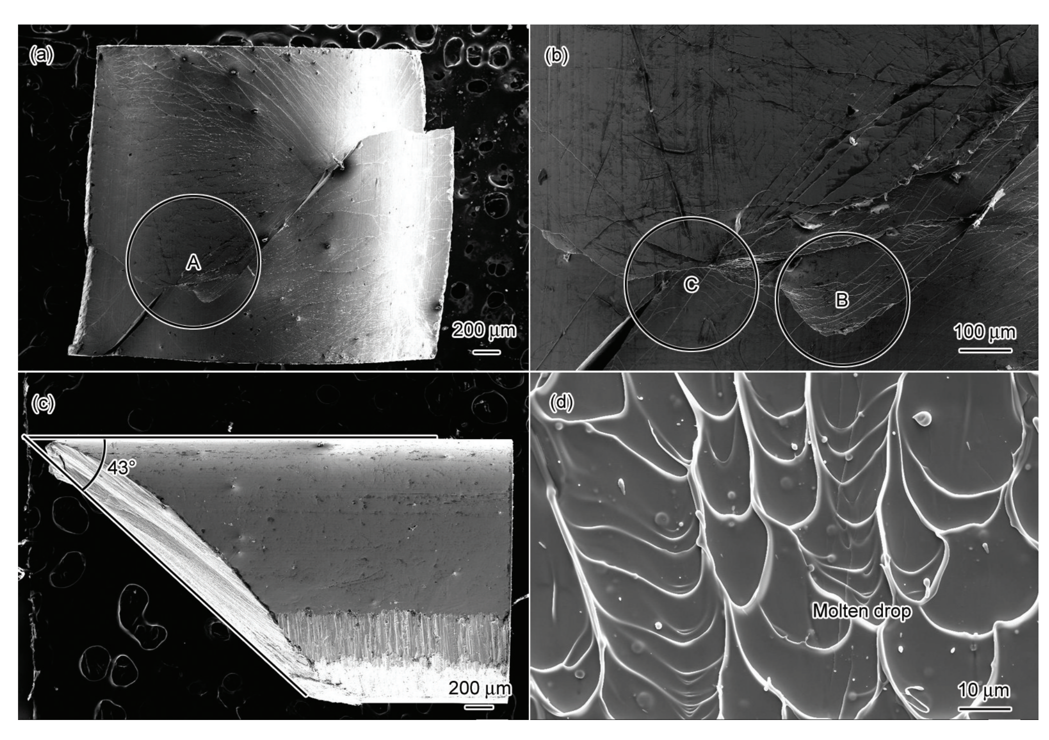


图 7 Z2和Z1非晶合金压缩试样断口的SEM像

Fig.7 SEM images of the fracture surfaces for the Z2 and Z1 BMGs

(a) macroscopic fracture for the Z2 BMG

(b) magnified picture of the area indicated by circle area A indexed in Fig.7a, circle areas B and C indicated the pileup and propagation of shear band, respectively

(c) macroscopic fracture for the Z1 BMG

(d) fracture surface for the Z1 BMG

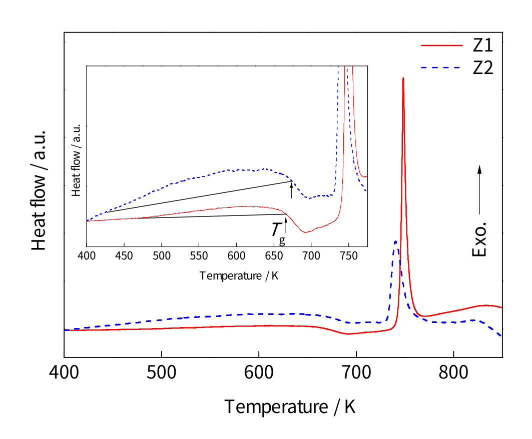


图 8 Z2和Z1非晶合金的DSC曲线及玻璃转变温度附近的放大图

Fig.8 DSC traces for the Z2 and Z1 BMGs (Inset is the magnified DSC traces near the glass transition temperatures for the BMGs at heating rate of 10 K/min)

较大. 原子密排间隙主要存在于非晶合金的原子有序结构中, 相对而言尺寸较小, 因而正电子湮没寿命较小. 其中 τ_i的大小反映该类空位的平均尺寸, 相应于 τ_i的第 i 个寿命成分的强度大小 I_i反映该类空位的浓度.

表4为Z2与Z1非晶合金的正电子湮没三寿命谱拟合结果[28]. 其中 τ_3为纳米孔洞的寿命. 由于所占比例 I_3较小, 且2种合金的 τ_3强度差别不大, 本工作忽略不计. τ_2寿命大于正电子在纯Fe中点阵空位上湮没的寿命(165 ps), 被认为是在相对尺寸较大的结构自由体积处湮没的寿命. τ_1寿命值较小, 被认为是正电子在相对尺寸较小的原子密排间隙处湮没的寿命.

可见, 经过Sn和Nb微合金化, Z2非晶合金正电子湮没寿命降低, 表明合金中无论是结构自由体积还是原子密排间隙尺寸都减小. 为了进一步说明Sn和Nb微合金化后合金中自由体积大小和数量的变化, 对上述正电子湮没寿命谱数据进行了两寿命拟合, 获得了正电子在自由体积中湮没的平均寿命 τ_m和强度(表5). τ_m的大小反映总体自由体积尺寸的变化, 其强度变化反映合金中总体自由体积数量的变化. 表5显示, Sn和Nb微合金化后合金的 τ_m由原来的176.4 ps减小到168.3 ps, τ_m的强度由原来的98.68%增加到98.77%.

对比表4中Z2和Z1非晶合金正电子湮没的两组寿命值, 发现Z1非晶合金的 τ_1和 τ_2的寿命都比Z2

chinaXiv:202303.00468v1

ChinaXiv合作期刊



表 4 Z2 和 Z1 非晶合金正电子湮没三寿命谱拟合结果

Table 4 Three components fit results of the Z2 and Z1 BMGs using positron annihilation lifetime spectroscopy

Alloy	τ_1 / ps	I_1 / %	τ_2 / ps	I_2 / %	τ_3 / ps	I_3 / %	Fit factor
Z2	110.7	25.5	184.4	73.4	1984.0	1.07	1.0054
Z1	141.0	42.9	201.0	56.0	2018.0	1.15	0.9927

Note: τ_i (i=1,2,3)—positron annihilation lifetime, I_i (i=1,2,3)—intensity of τ_i

表 5 Z2 与 Z1 非晶合金正电子湮没二寿命谱拟合结果

Table 5 Two components fit results of the Z1 and Z2 BMGs using positron annihilation lifetime spectroscop

Alloy	τ_m / ps	I_m / %	τ_v / ps	I_v / %	Fit factor
Z2	168.3	98.77	1686.0	1.23	1.0907
Z1	176.4	98.68	1736.0	1.31	1.0475

Note: τ_m—average positron annihilation lifetime for the free-volume, τ_v—positron annihilation lifetime for the nano-pore, I_m—intensity of τ_m, I_v—intensity of τ_v

非晶合金的寿命长, 表明Z1非晶合金中原子间距相对较大, 原子排列较为稀疏, 结构自由体积和原子密排间隙尺寸较大. 对比表5中两组非晶合金寿命的强度, 可见Sn和Nb微合金化后非晶合金中的I_m增加, I_v降低, 表明Sn和Nb微合金化增加了非晶合金结构自由体积的数量, 同时减小了结构自由体积的尺寸, 意味着Z2非晶合金中结构自由体积的分布更趋弥散. 显然, 大量弥散分布的自由体积有利于剪切带的形成、分枝和相互作用, 最终改善了非晶合金的塑性.

4 结论

(1) $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$ 非晶合金比 $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$非晶合金抗晶化能力略微降低.

(2) 与 $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ 非晶合金相比, $Zr_{61.5}Cu_{19.5}Fe_5Al_{11}Sn_1Nb_2$非晶合金内部原子密排间隙减小, 结构自由体积尺寸减小、总量增加.

(3) 微量添加Sn和Nb后, 大量弥散分布的自由体积有利于剪切带的形成、分枝和相互作用, 最终提高了Zr-Cu-Fe-Al非晶合金的塑性.

参考文献

[1] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. *Scr Mater*, 2009; 61: 241

[2] Inoue A, Zhang Q S, Zhang W, Yubuta K, Son K S, Wang X M. *Mater Trans*, 2009; 50: 388

[3] Wang W H. *Prog Mater Sci*, 2012; 57: 487

[4] Jiang Q K, Wang X D, Nie X P, Zhang G Q, Ma H, Fecht H J, Bendnarcik J, Franz H, Liu Y G, Can Q P, Jiang J Z. *Acta Mater*, 2008; 56: 1785

[5] Zhang Q S, Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*, 2008; 49: 2743

[6] Johnson W L. *MRS Bull*, 1999; 24: 42

[7] Liu J Z. *Nuclear Structural Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 162
(刘建章. 核结构材料. 北京: 化学工业出版社, 2007: 162)

[8] Chen H M, Ma C L, Bai X D. *Corrosion and Protection of Nuclear Reactor Materials*. Beijing: Atomic Energy Press, 1984: 222
(陈鹤鸣, 马春来, 白新德. 核反应堆材料腐蚀及其防护. 北京: 原子能出版社, 1984: 222)

[9] Luo W D, Yang B, Chen G L. *Scr Mater*, 2011; 64: 625

[10] Luo W D. *Master Thesis*, University of Science and Technology Beijing, 2010
(罗文东. 北京科技大学硕士学位论文, 2010)

[11] Wu X F, Zhang H F, Qiu K Q, Yang H C, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 555
(武晓峰, 张海峰, 邱克强, 杨洪才, 胡壮麒, 金属学报, 2003; 39: 555)

[12] Liu Y H, Wang G, Pan M X, Wang W H. *Science*, 2007; 315: 1385

[13] Wang W H. *Prog Sci*, 2013; 33: 177
(汪卫华. 物理学进展, 2013; 33: 177)

[14] Kondo R, Nomura S N, Tsutsumi Doi Y H, Hanawa T. *Acta Biomater*, 2011; 7: 4278

[15] Zhou F Y, Wang B L, Qiu K J, Lin W J, Li L, Wang Y B, Nie F L, Zheng Y F. *Mater Sci Eng*, 2012; C32: 851

[16] Wei J, Frankel P, Polatidis Blat E M, Ambard A, Comstock R J, Hallstadius L, Hudson D, Smith G D W, Grovenor C R M, Klaus M, Cottis R A, Lyon Preuss S M. *Acta Mater*, 2013; 61: 4200

[17] Inoue A. *Proc Jpn Acad*, 1997; 73B: 19

[18] Inoue A. *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics*. Uetikon-Zurich: Trans Tech Publications, 1998: 3

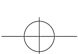
[19] Suryanarayana C, Inoue A. *Bulk Metallic Glass*. New York: CRC Press, 2011: 67

[20] Chen H, He Y, Shiftlet G J, Poon S J. *Nature*, 1994; 367: 541

[21] Das J, Tang M B, Kim K B, Theissmann R, Baier F, Wang W H, Eckert J. *Phys Rev Lett*, 2005; 94: 205501

[22] Chen L Y, Fu Z D, Zhang G Q, Hao X P, Jiang Q, Wang X D, Cao Q P, Franz H, Liu Y G, Xie H S, Zhang S L, Wang B Y, Zeng Y

chinaXiv:202303.00468v1



ChinaXiv合作期刊

W, Jiang J Z. *Phys Rev Lett*, 2008; 100: 075501

[23] Hui X, Liu S N, Pang S J, Zhuo L C, Zhang T, Chen G L, Liu Z K. *Scr Mater*, 2010; 63: 239

[24] Van den Beukel A, Sietsma J. *Acta Metall Mater*, 1990; 38: 383

[25] Slipenyuk A, Eckert J. *Scr Mater*, 2004; 50: 39

[26] Daniel B S S, Reger-Leonhard A, Heilmaier M, Eckert J, Schultz L. *Mech Time-Depend Mater*, 2002; 6: 193

[27] Flores K M, Sherer E, Bharathula A, Chen H, Jean Y C. *Acta Mater*, 2007; 55: 3403

[28] Li Y X. *Master Thesis*, University of Science and Technology Beijing, 2011

(李宇翔. 北京科技大学硕士学位论文, 2011)

(责任编辑:肖素红)

chinaXiv:202303.00468v1

